

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 01 560 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/04
H 01 M 8/22

⑲ Aktenzeichen: 197 01 560.3
⑳ Anmeldetag: 17. 1. 97
㉔ Offenlegungstag: 30. 7. 98

DE 197 01 560 A 1

⑦ Anmelder:
Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

⑦ Erfinder:
Lamm, Arnold, Dr.-Ing., 89134 Blaustein, DE; Urban,
Peter, Dr., 89081 Ulm, DE; Hornburg, Gerald,
Dipl.-Ing., 89275 Elchingen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE	35 08 153 C2
DE	26 31 132 C2
DE	43 18 818 A1
US	48 28 941 A
US	48 10 597 A
EP	06 93 793 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Brennstoffzellensystem

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind. Der Kathodenraum wird von einem sauerstoffhaltigen Gas durchströmt.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, den Anodenraum mit einem flüssigen Brennmittel/Kühlmittelgemisch, vorzugsweise ein Methanol/Wassergemisch, zu beaufschlagen. Durch diese Vereinigung des Brennmittel- und Kühlmittelkreislaufs kann das System kompakter und kostengünstiger hergestellt werden.

DE 197 01 560 A 1

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum, die durch eine Protonenleitende Membran voneinander getrennt sind.

Zur Zeit ist zur Verstromung von flüssigen Energieträgern in einem Brennstoffzellensystem mit Protonenaustauschermembran (PEM-Brennstoffzelle) weltweit schwerpunktmäßig die Reformierung von Methanol in einem Gaserzeugungssystem vorgesehen. Dabei wird ein Wasser/Methanol-Gemisch verdampft und in einem Reformier zu Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgesetzt. Verdampfung und Reformierung sind hinsichtlich des energetischen Umsatzes sehr aufwendig. Dies hat Wirkungsgradverluste für das Gesamtsystem zur Folge. Darüber hinaus sind Gasaufbereitungsschritte zur Reinigung des Reformierungsgases notwendig. Das gereinigte Gas wird dann dem PEM-Brennstoffzellensystem zugeführt.

Ein weiteres Problem stellt der Wassereinsatz für die Reformierung dar. Das auf der Kathodenseite anfallende - Produktwasser reicht zur Deckung des Wasserhaushaltes nicht aus. Hierdurch wird ein separater Wassertank notwendig.

Weiterhin ist aus der US 48 28 941 A1 eine Methanol/Luft-Brennstoffzelle mit einer CO₂-permeablen, anionenleitenden Membran bekannt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein gegenüber Systemen mit Gaserzeugung vereinfacht aufgebautes, kompaktes Brennstoffzellensystem mit protonenleitender Membran mit verbessertem Gesamtwirkungsgrad zu schaffen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Vereinigung des flüssigen Kühl- und Brennmittelkreislauf führt zu einer Vereinfachung des Brennstoffzellensystems und damit zu einer Volumen- und Kostenreduzierung. Außerdem wird ein guter Systemwirkungsgrad erreicht, da keine Energie für die Verdampfung, Überhitzung und Herstellung des Wasserstoffs verbraucht wird.

Die Rückführung des gasfreien, heißen Anodenstromes liefert eine ausreichend hohe Brennstoffzelleneingangstemperatur, wodurch die Performance der Brennstoffzelle steigt.

Vorzugsweise wird der im ersten Gasabscheider abgetrennte Dampf dem heißen Flüssigkeits/Gas-Gemisch vor dem Kühler wieder zugeführt. Erst nach erfolgter Kühlung wird das Gas in einem zweiten Gasabscheider abgetrennt und dem Kathodenabgas zugeführt. Die Gasabscheidung am kühlpsten Punkt des Systems führt zu einem geringen Brennmittelausstrag über das inerte Kohlendioxidgas. Die ausgehenden Brennmittelanteile werden mit dem sauerstoffreichen Kathodenabgas gemischt und in einem Abgaskatalysator zu Kohlendioxid und Wasserdampf umgesetzt. Dadurch kann der Wirkungsgradverlust wesentlich verringert werden, da ein Teil der thermischen Energie im Abgas durch einen Expander zurückgewonnen und auf einen Kompressor zur Verdichtung des sauerstoffhaltigen Gases übertragen wird.

Das Gesamtsystem weist eine positive Wasserbilanz auf, da ein großer Teil des Wasserdampfes vor und nach dem als Kondensationsturbine wirkenden Expander auskondensiert und das so zurück gewonnene Wasser einem Sammel- beziehungsweise Ausgleichsbehälter zugeführt wird.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung, die den Prinzipaufbau des Brennstoffzellensystems zeigt, näher beschrieben.

Die Brennstoffzelle 1 besteht aus einem Anodenraum 2 und einem Kathodenraum 3, die durch eine protonenleitende Membran 4 voneinander getrennt sind. Über eine Anodenzuleitung 5 wird dem Anodenraum 2 ein flüssiges

Brennmittel/Kühlmittelgemisch zugeführt. Als Brennmittel kann hierbei jede bei Zimmertemperatur flüssige und elektrochemisch oxidierbare Substanz mit der allgemeinen Strukturformel $H-[CH_2O]_n-Y$ mit $1 \leq n \leq 5$ und $Y = H$ oder $Y = CH_3$ verwendet werden. Das im Ausführungsbeispiel beschriebene System wird mit flüssigem Methanol als Brennmittel und Wasser als Kühlmittel betrieben. Obwohl im folgenden nur noch die Verwendung eines Methanol/Wassergemisches beschrieben wird, soll der Schutzbereich dieser Anmeldung jedoch nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt werden. Als Kühlmittel kommen insbesondere auch Flüssigkeiten oder ionische beziehungsweise nicht-ionische Zusätze zum Wasser mit guten Frostschutzeigenschaften in Frage. Bei den möglichen Brennmitteln handelt es sich beispielsweise um verzweigte Varianten obiger allgemeiner Formel, wie zum Beispiel Di- oder Trimethoxymethan.

In den Kathodenraum 3 wird über eine Kathodenzuleitung 6 ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet. Gemäß Ausführungsbeispiel wird hierzu Umgebungsluft verwendet. In der Brennstoffzelle 1 wird das Brennmittel an der Anode oxidiert, der Luftsauerstoff an der Kathode reduziert. Hierzu wird die protonenleitende Membran 4 auf den entsprechenden Oberflächen mit geeigneten Katalysatoren, wie zum Beispiel hochoberflächige Edelmetallmohre oder getragene Katalysatoren beschichtet. Von der Anodenseite können nun Protonen durch die protonenleitende Membran 4 wandern und sich an der Kathodenseite mit den Sauerstoffionen zu Wasser verbinden. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Durch Parallelbeziehungsweise Hintereinanderschaltung vieler solcher Zellen zu einem sogenannten Stack können Spannungen und Stromstärken erreicht werden, die zum Antrieb eines Fahrzeugs ausreichen.

Als Produkt entsteht am Anodenausgang ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Dieses Flüssigkeits/Gasgemisch wird über eine Rückföhrleitung 7, die mit der Anodenzuleitung 5 verbunden ist, aus dem Anodenraum 2 abgeföhrt. Die Restsauerstoff und Wasserdampf enthaltende Kathodenabluft wird über eine Kathodenabgasleitung 8 abgeföhrt. Um einen guten Wirkungsgrad zu erhalten wird die Umgebungsluft im Kathodenraum 3 mit Überdruck bereitgestellt. Hierzu ist in der Kathodenzuleitung 6 ein mit Hilfe eines Elektromotors 9 angetriebener Kompressor 10 angeordnet, der den gewünschten Luftmassenstrom ansaugt und auf das erforderliche Druckniveau verdichtet. Beim Betrieb mit Umgebungsluft wird außerdem vorzugsweise im Eintrittsbereich der Kathodenzuleitung 6 stromauf des Kompressors 10 ein Luftfilter 11 vorgesehen. Ein Teil der für die Komprimierung der Umgebungsluft benötigten Energie kann mit Hilfe eines in der Kathodenabgasleitung 8 angeordneten Expanders 12 zurückgewonnen werden. Vorzugsweise sind der Kompressor 9, der Expander 12 und der Elektromotor 9 auf einer gemeinsamen Welle angeordnet. Die Regelung der Brennstoffzellenleistung erfolgt durch Steuerung oder Regelung der Kompressordrehzahl und damit des zur Verfügung stehenden Luftmassenstromes.

Auf der Anodenseite wird das Methanol/Wassergemisch mit Hilfe einer Pumpe 13 bei einem vorgegebenem Druck zirkuliert, um an der Anode ständig ein Überangebot an Brennmittel zu gewährleisten. Das Verhältnis von Wasser zu Methanol in der Anodenzuleitung 5 wird mit Hilfe eines Sensors 14 eingestellt, der die Methanolkonzentration in der Anodenzuleitung 5 mißt. In Abhängigkeit von diesem Sensorsignal erfolgt dann eine Konzentrationsregelung für das Methanol/Wassergemisch, wobei das flüssige Methanol aus einem Methanoltank 15 über eine Methanolzuföhrungsleitung 16 zugeführt und mit Hilfe einer nicht näher gezeigten

spritzdüse 19 in die Anodenzuleitung 5 eingespritzt wird. Der Einspritzdruck wird durch eine in der Methanolzuführungsleitung 16 angeordnete Einspritzpumpe 17 erzeugt. Dem Anodenraum 2 wird somit ständig ein Methanol/Wassergemisch mit konstanter Methanolkonzentration zugeführt.

Auf der Anodenseite tritt nun das Problem auf, daß aus dem Flüssigkeits/Gasgemisch in der Rückführleitung 7 das mit Methanol- und Wasserdampf angereicherte Kohlendioxid abgetrennt werden muß. Dabei soll ein zu hoher Methanolaustrag über das Kohlendioxidgas verhindert werden, da sonst der Gesamtwirkungsgrad des Systems verringert wird und gleichzeitig unverbranntes Methanol an die Umgebung abgegeben würde. Um dies zu verhindern wird ein zweistufiges System zur Gasabtrennung vorgesehen. Ein erster Gasabscheider 18 zur Abtrennung von Dampf aus dem heißen Flüssigkeits/Gasgemisch ist in der Rückführleitung 7 angeordnet. Die heiße Flüssigkeit wird anschließend von der Rückführleitung 7 in die Anodenzuleitung 5 geführt, während der Dampf mit Hilfe einer Leitung 33 über einen Kühler 20 einem zweiten Gasabscheider 21 zugeführt wird. Das Gas wird somit erst nach erfolgter Kühlung im zweiten Gasabscheider 21, das heißt am kältesten Punkt des Systems, abgetrennt, wodurch der Methanolaustrag über das Kohlendioxid erheblich reduziert wird.

Das im zweiten Gasabscheider 21 verbleibende Methanol/Wassergemisch wird über eine Leitung 22 in die Anodenzuleitung 5 zurückgeführt. Die Rückführung des heißen Methanol/Wassergemisches aus der Rückführleitung 7 und des heruntergekühlten Methanol/Wassergemisches aus der Leitung 22 erfolgt über ein Thermostatventil 23. Mit Hilfe dieses Thermostatventils 23 kann somit die Eingangstemperatur am Anodenraum 2 auf einen vorgegebenen Wert geregelt werden. Die Rückführung des heißen, gasfreien Methanol/Wassergemisches liefert eine ausreichend hohe Brennstoffzelltemperatur am Anodeneintritt, wodurch die Performance des Brennstoffzellensystems erhöht wird.

Durch eine Bypassleitung 24, die die Rückführleitung 7 stromauf des ersten Gasabscheiders 18 mit der Leitung 33 verbindet, und eines darin angeordneten Dosierventils 25 kann ein Teil des heißen Flüssigkeits/Gasgemisches aus der Rückführleitung 7 abgetrennt und direkt dem Kühler 20 zugeführt werden. Der im ersten Gasabscheider 18 abgetrennte Dampf wird dann gegebenenfalls über ein weiteres Dosierventil 26 dem Flüssigkeits/Gasgemisch stromauf des Kühlers 20 zugeführt. Durch diese Dosierventile können die Massenströme und damit die Temperaturniveaus in den einzelnen Zweigen des Anodenkreislaufes gezielt beeinflusst werden, wodurch variable Steuer- oder Regelverfahren realisiert werden können.

Weiterhin können weitere Bypassleitungen 27, 28 mit integrierten Dosierventilen 29, 30 und Wärmetauschern 31, 32 vorgesehen werden, mit deren Hilfe bei Bedarf Wärmeenergie von der heißen Kathodenabluft in der Kathodenabgasleitung 8 auf das heruntergekühlte Methanol/Wassergemisch in der Leitung 22 beziehungsweise vom heißen Methanol/Wassergemisch in der Anodenzuleitung 5 auf die kühleren Luftmassenstrom in der Kathodenzuleitung 6 übertragen werden kann. Die Wärmetauscher 31, 32 sind hierzu vorzugsweise in der Kathodenabgasleitung 8 zwischen Kathodenraum 3 und Expander 12 beziehungsweise in der Kathodenzuleitung 6 zwischen Kompressor 10 und Kathodenraum 3 angeordnet. Zur Regelung des Dosierventils 29 kann weiterhin ein Temperatursensor 35 stromab des Wärmetauschers 31 in der Kathodenabgasleitung 8 vorgesehen werden. Mit Hilfe des Wärmetauschers 32 wird die heiße, aufgeladene Luft vor dem Eintritt in den Kathodenraum 3 vorzugsweise auf eine Temperatur von bis zu 100°C abgekühlt.

Das im zweiten Gasabscheider 21 abgetrennte Gasgemisch aus Restmethanol und Kohlendioxid wird über eine Leitung 33 in die Kathodenabgasleitung 8 geführt, wo sie mit der sauerstoffreichen Kathodenabluft vermischt und in einem in der Kathodenabgasleitung 8 stromab der Einmündung der Leitung 33 angeordneten Abgaskatalysator 34 zu Kohlendioxid und Wasserdampf umgesetzt. Um zumindest einen Teil des Wasserdampfes als Wasser aus der Kathodenabluft abzutrennen sind stromauf und stromab des Expanders 12 zwei Wasserabscheider 36, 37 in der Kathodenabgasleitung 8 angeordnet. Hierbei dient der Expander 12 als kompakte Kondensationsturbine, an deren Ausgang wiederum ein Teil des Wasserdampfes auskondensiert. Zusätzlich wird die Kathodenabluft im Anschluß an den Abgaskatalysator 34 mit Hilfe des weiter oben beschriebenen Wärmetauschers 31 und des Temperatursensors 35 auf ein vorgegebenes Temperaturniveau heruntergekühlt. Erst durch diese Kombination von Temperaturregelung und Kondensationsturbine kann ein positiver Wasserhaushalt des Gesamtsystems gewährleistet werden. Das in den Wasserabscheidern 36, 37 gesammelte Wasser wird anschließend über eine Rückspeiseleitung 38 mit integrierter Rückspeisepumpe 39 in den zweiten Gasabscheider 21 zurückgeführt. Dieser zweite Gasabscheider ist gleichzeitig als Sammelbehälter für das auf der Kathodenseite anfallende Produktwasser und als Ausgleichsbehälter für das flüssige Methanol/Wassergemisch ausgebildet. Über eine Füllstandsregelung kann das Niveau des Sammelbehälters kontrolliert und geregelt werden.

Dieses Gesamtsystem weist gegenüber herkömmlichen PEM-Brennstoffzellensystemen bei kompakterer Bauweise und geringeren Kosten einen vergleichbaren Systemwirkungsgrad auf. Insbesondere durch die Vereinigung von Kühl- und Brennmittelkreislauf folgt eine Volumen- und Kostenreduzierung. Außerdem wird der Gesamtwirkungsgrad erhöht, da keine Energie für die Verdampfung, Überhitzung und Treibstoffzerzeugung aufgewendet werden muß und die Wirkungsgradverluste durch die Gasaufbereitung im Abgaskatalysator wesentlich verringert werden. Weiterhin kann auf eine Luftbefeuchtung verzichtet werden. Weitere Vorteile sind in der positiven Wasserbilanz und einem verbessertem Kaltstartverhalten zu sehen. Schließlich kann durch die Verwendung eines Methanol/Wassergemisches auf Frostschutzmaßnahmen verzichtet werden.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem (1) mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine Protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung (6) zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum (3), einer Anodenzuleitung (5) zur Zufuhr eines flüssigen Brennmittel/Kühlmittelgemisches zum Anodenraum (2), mit einer Rückführleitung (7) zwischen dem Anodenraumausgang und der Anodenzuleitung (5) und mit einer Kathodenabgasleitung (8).
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel Wasser ist.
3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Brennmittel eine elektrochemisch oxidierbare Substanz mit der allgemeinen Strukturformel $H-[CH_2O]_n-Y$ mit $1 \leq n \leq 5$ und $Y = H$ oder $Y = CH_3$ ist.
4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Rückführleitung (7) ein erster Gasabscheider (18) und in der Kathodenabgasleitung (8) ein Abgaskatalysator (34) angeordnet ist und

daß zwischen dem ersten Gasabscheider (18) und der Kathodenabgasleitung (8) eine Leitung (33) vorgesehen ist, über die das im ersten Gasabscheider (18) abgetrennte Gas stromauf des Abgaskatalysators (34) in die Kathodenabgasleitung (8) geleitet wird.

5 Brennstoffzellensystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Leitung (33) in Strömungsrichtung nacheinander ein Kühler (20) und ein zweiter Gasabscheider (21) angeordnet sind, daß eine steuerbare Bypassleitung (24), die die Rückführleitung (7) 10 stromauf des ersten Gasabscheiders (18) mit der Leitung (33) zwischen dem ersten Gasabscheider (18) und dem Kühler (20) verbindet, vorgesehen ist und daß der zweite Gasabscheider (21) zur Abfuhr der flüssigen Bestandteile über eine Leitung (22) mit der Anodenzuleitung (5) verbunden ist.

6. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den zweiten Gasabscheider (21) ein Sammelbehälter und/oder ein Ausgleichsbehälter mit Niveauregulierung integriert ist.

7. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführleitung (7) und die Leitung (22) über ein Thermostatventil (23) mit der Anodenzuleitung (5) verbunden sind.

8. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch 25 gekennzeichnet, daß das flüssige Brennmittel über eine Brennmittelzuführungsleitung (16) aus einem Brennmitteltank (15) der Anodenzuleitung (5) zugeführt wird.

9. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch 30 gekennzeichnet, daß in der Anodenzuleitung (5) stromab der Einmündung der Brennmittelzuführungsleitung (16) ein Sensor (14) zur Ermittlung der Brennmittelkonzentration vorgesehen ist.

10. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 8 und 9, 35 dadurch gekennzeichnet, daß in der Brennmittelzuführungsleitung (16) eine Einspritzpumpe (17) und eine Einspritzdüse (19) vorgesehen sind, über die das Brennmittel in Abhängigkeit von der Brennmittelkonzentration stromauf des Sensors (14) in die Anodenzuleitung (5) eingespritzt wird.

11. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Kathodenzuleitung (6) und der Kathodenabgasleitung (8) eine Kompressor/Expandereinheit (10, 12) vorgesehen ist.

12. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, 6 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß stromauf und/oder stromab der Kompressor/Expandereinheit (10, 12) in der Kathodenabgasleitung (8) ein Wasserabscheider (36, 37) vorgesehen ist, der über eine Rückspeiseleitung (38) mit dem Sammelbehälter verbunden ist.

13. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Anodenzuleitung (6) und der Kathodenzuleitung (6) ein Wärmetauscher (32) vorgesehen ist.

14. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Leitung (22) und der Kathodenabgasleitung (8) ein Wärmetauscher (31) vorgesehen ist.

15. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 14, da- 60 durch gekennzeichnet, daß in der Leitung (22) ein Dosierventil (29) angeordnet ist, daß in der Kathodenabgasleitung (8) stromab des Wärmetauschers (31) ein Temperatursensor (35) angeordnet ist, daß eine das Dosierventil (29) umgehende und den Wärmetauscher (31) durchströmende Bypassleitung (27) vorgesehen ist, wobei das Dosierventil (29) zur Einstellung des Bypassstromes in Abhängigkeit vom Signal des Tempera-

tursensors (35) angesteuert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

